

放射光X線を用いた液体燃料電池用電極触媒のその 場観察

著者	大谷 彬
発行年	2017
URL	http://hdl.handle.net/10236/00027118

放射光 X 線を用いた液体燃料電池用電極触媒のその場観察

関西学院大学大学院理工学研究科
物理学専攻 水木研究室 大谷 彬

液体燃料の中でも、ヒドラジン-水和物 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を用いた直接ヒドラジン形燃料電池は、水素を用いた燃料電池のコスト面やインフラ面での問題点を解消する可能性があるとして期待されている。しかし燃料極側で使われる Ni 触媒 (Ni/C) において、一部 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の分解反応によりアンモニア (NH_3) が生成されてしまうことが課題となっている。その中で、活性を示さなかった NiO に対して Nb_2O_5 を添加した触媒 ($\text{NiO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$) では、活性が発現し、なおかつ NH_3 生成量が低いことが先行研究で明らかになった[1]。この系から NH_3 生成量ゼロに繋がる知見を得ることができれば、直接ヒドラジン形燃料電池の燃料極側における理想的な触媒の開発は大きく前進すると考えられる。そこで本研究では、放射光 X 線を用いて $\text{NiO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ の反応過程での局所構造・電子状態を測定することにより、系全体の反応機構を議論するとともに反応選択性向上要因の解明を試みた。

実験は SPring-8 の BL14B1 で行った。X 線吸収微細構造 (XAFS) は、解析することで対象とする元素の平均価数や隣接原子との距離、配位数などが求められる。 $\text{NiO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ 触媒において Ni:Nb の配合比率を変え、活性を示す系と示さない系の *ex situ* 測定を行うことにより、触媒における局所構造の変化を観測した。さらに実際に液体燃料を入れた場合の *in situ* 測定を行うことで、触媒表面の電気化学反応における吸着種の議論を行った。

ex situ 測定によって得られた Ni K 吸収端を解析した結果、活性の示した触媒は NiO と比べ平均価数が低下していることがわかった。さらに Ni-O の結合間局所構造を解析した結果、右図に示すように活性を示している触媒は配位数が減少し、それに伴って結合距離の低下も見られた。これは Nb_2O_5 の添加する量によって、NiO が影響を受け部分的に還元された可能性が考えられる。さらに残された O と Ni の結合は強くなるので、原子間距離の減少が観測されたと推察される。また *in situ* 測定によって、活性を示した触媒は電気化学反応の活性起点となると考えられている OH を吸着しやすい結果も示唆された。

本研究により、 $\text{NiO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ 触媒において活性点となっているのは NiO から部分還元された NiO_{1-x} であり、この活性点が選択的に NH_3 を生成しにくい特性を示している可能性を新たに提示した。

[1] T. Sakamoto, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, (2017) F229-F234.

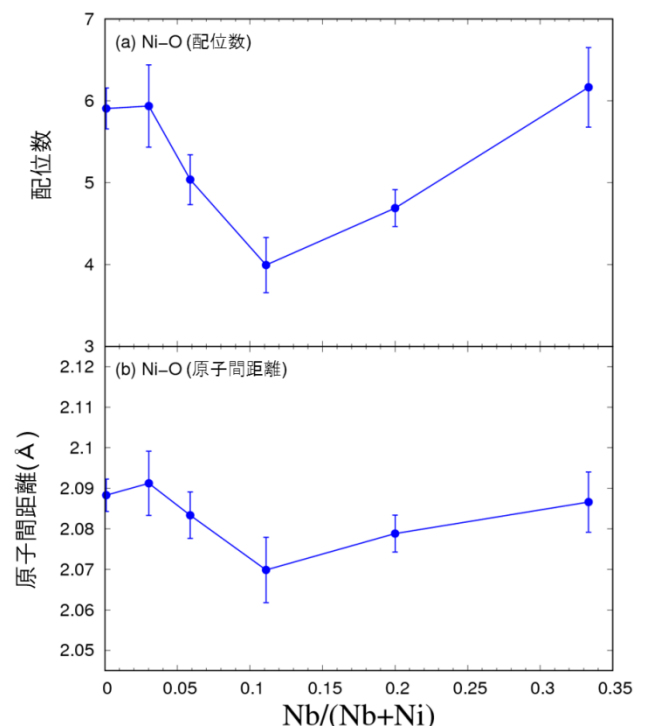


図. $\text{NiO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ における Ni:Nb の配合比率を変えた時の Ni-O 間の (a)配位数変化(b)原子間距離変化